

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006278

International filing date: 31 March 2005 (31.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-103262  
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

01.4.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 3 1 日  
Date of Application:

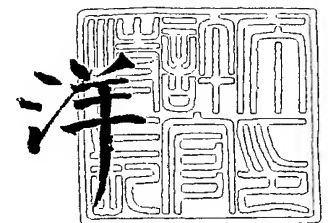
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 0 3 2 6 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 1 0 3 2 6 2 ]

出      願      人            株 式 会 社 三 徳  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月   7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P04-135  
【提出日】 平成16年 3月31日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 - 1 4 - 3 4 株式会社三徳内  
    【氏名】 村上 亮  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 - 1 4 - 3 4 株式会社三徳内  
    【氏名】 山本 和彦  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000176660  
    【氏名又は名称】 株式会社三徳  
【代理人】  
    【識別番号】 100081514  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 酒井 一  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082692  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 蔵合 正博  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 007010  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0019007

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる R 27.0～33.0 質量%、ボロン 0.94～1.30 質量%、及び鉄を含む残部 M からなる組成と、R-rich 相及び  $R_2Fe_{14}B$  系主相からなるデンドライトを含む合金組織とを有し、該 R-rich 相の平均間隔  $r$  が  $1 \sim 10 \mu m$ 、前記合金組織における平均結晶粒径が  $(6r + 2.74x - 65) \mu m$  より大きく ( $r$  は R-rich 相の平均間隔、 $x$  は前記 R の質量%を示す)、且つ  $40 \mu m$  以上であることを特徴とする希土類焼結磁石用原料合金鑄片。

## 【請求項 2】

前記合金組織が  $\alpha-Fe$  相を 5 体積%未満含有することを特徴とする請求項 1 記載の希土類焼結磁石用原料合金鑄片。

## 【請求項 3】

前記合金組織がチル晶を 5 体積%未満含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の希土類焼結磁石用原料合金鑄片。

## 【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の希土類焼結磁石用原料合金鑄片を含む希土類焼結磁石用原料合金鑄片を、粉碎、成形、焼結、時効処理して得た希土類焼結磁石。

【書類名】明細書

【発明の名称】希土類焼結磁石用原料合金鑄片及び希土類焼結磁石

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類金属、鉄及びボロンを必須成分とする  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石用原料合金鑄片及び  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石に関する。

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型化・軽量化を進めるにあたり、これらに用いられる磁石の更なる高磁気特性化が要望されている。なかでも磁束密度の高い  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石の開発が活発に行われている。一般に  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石は、原料を溶解、鑄造、粉碎した磁石原料合金を磁場成形、焼結、時効処理して得られる。

$R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石の製造にあたり、該磁石原料となる原料合金には、通常、比較的融点の低い希土類金属を多く含む相である R-rich 相と、 $R_2Fe_{14}B$  相 (以下 2-14-1 系主相と略記することがある) とが含まれる。そして、 $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石の製造における原料合金の焼結の際、前記 R-rich 相は、熔融して液相となり、前記 2-14-1 系主相からなる粒子の間を埋めるよう働き、焼結性を向上させ、得られる焼結体の高密度化に寄与する。また凝固後、非磁性の R-rich 相は、強磁性体の 2-14-1 系主相からなる粒子を被覆し、2-14-1 系主相を磁氣的に絶縁して保磁力を高める役割を果たす。

このような焼結磁石を得るための原料合金の製造法としては、従来、2-14-1 系主相と R-rich 相とを別々の合金 (主相合金及び粒界相合金) から供給する 2 合金法と、ストリップキャスティング法等の急凝固法により、R-rich 相が微細に分散した組織を有する 1 種類の合金を鑄造する単一合金法とが知られている。

【0003】

特許文献 1 には、上述のような原料合金は R-rich 相が微細分散されている為、粉碎性がよく、結果として焼結後、2-14-1 系主相からなる粒子が R-rich 相に均一に被覆された状態となり、磁気特性が向上することが記載されている。

また、特許文献 2 には、微視的な鑄片結晶組織の解析より、鑄片に存在する微細樹枝状もしくは柱状結晶が、粉碎時の微粉化に伴う磁石粉末の酸化及び焼結磁石の配向度の低下に影響をもたらすとし、前記微細樹脂状もしくは柱状結晶を低減するため、急凝固法における溶湯温度、冷却ロール上での 1 次冷却速度、冷却ロール剥離後の 2 次冷却速度を制御する磁石原料合金の製法が提案されている。

更に、特許文献 3 及び 4 には、前記原料合金における 2-14-1 系主相結晶の体積率を高めること、R-rich 相の間隔を小さくすること、合金組織における結晶粒を大きくすることによって残留磁化が大きくなることが記載され、その例として、平均結晶粒径が  $10 \sim 100 \mu m$ 、R-rich 相の間隔が  $3 \sim 15 \mu m$  である合金が好ましいことが記載されている。そして、このような原料合金の製造法として、急凝固法における 1 次冷却速度、2 次冷却速度又は熱処理温度を制御する製法が開示されている。

前記 1 次冷却速度を速くすると R-rich 相の間隔は小さくなり、前記結晶粒径も小さくなる。逆に 1 次冷却速度を遅くすると R-rich 相の間隔は大きくなり、前記結晶粒径も大きくなる。一方、2 次冷却速度の制御、即ち、凝固後の冷却速度を遅くすると、条件によっては R-rich 相の間隔を大きくすることができる。

しかし、R-rich 相の間隔を  $15 \mu m$  以下にとどめる程度の 2 次冷却速度又は熱処理の制御のみでは結晶粒径はほとんど変わらず所望の大きさにすることができない。要するに、特許文献 4 等が開示された方法では、R-rich 相の間隔を小さくとどめる場合、前記結晶粒径の大きさには限界が生じる。

【特許文献 1】特許第 2639609 号公報

【特許文献 2】特開平 8-269643 号公報

【特許文献 3】特許第 3267133 号公報

【特許文献 4】特許第 3449166 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明の目的は、磁気特性に優れた  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石、及びその原料に適した  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石用原料合金鑄片を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者は、 $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石用原料合金鑄片の R-rich 相の間隔を小さくとどめ、かつ合金組織における結晶粒を大きくする方法を検討した。R-rich 相の間隔を小さくするには、1 次冷却速度を速くすることは必要十分条件である為、1 次冷却速度を速くしたまま、結晶粒径を大きくする方法を検討した。

一般に、合金の結晶粒は熱流に沿って成長する。例えば、単ロールのストリップキャストリング法を採用した場合、結晶粒はロール面からフリー面へほぼ垂直に成長する。しかし、本発明者の実験において、通常のストリップキャストリング法よりも合金溶湯における凝固核発生数を減ずる方法を採用した場合に、結晶粒がほぼ垂直に成長する以外に、ある角度をもって成長し、通常のストリップキャストリング法により成長する結晶粒よりも大きな結晶粒が得られることが確認された。このような凝固核発生数を減ずる方法を採用することにより、従来の R-rich 相の間隔と結晶粒の大きさとの間にある相関関係を打ち崩すことが可能となり、R-rich 相の間隔が小さく、かつ結晶粒の大きい合金鑄片を得ることができた。そして、このような R-rich 相の平均間隔が小さく、かつ平均結晶粒径が大きい従来にない希土類焼結磁石用原料合金鑄片を用いて作製した磁石が、残留磁化及び保磁力が向上することを見出し、本発明を完成した。

## 【0006】

本発明によれば、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる  $R\ 27.0 \sim 33.0$  質量%、ボロン  $0.94 \sim 1.30$  質量%、及び鉄を含む残部 M からなる組成と、R-rich 相及び  $R_2Fe_{14}B$  系主相からなるデンドライトを含む合金組織とを有し、該 R-rich 相の平均間隔  $r$  が  $1 \sim 10\ \mu m$ 、前記合金組織における平均結晶粒径が  $(6r + 2.74x - 65)\ \mu m$  より大きく ( $r$  は R-rich 相の平均間隔、 $x$  は前記 R の質量%を示す)、且つ  $40\ \mu m$  以上であることを特徴とする希土類焼結磁石用原料合金鑄片が提供される。

また本発明によれば、前記希土類焼結磁石用原料合金鑄片を含む希土類焼結磁石用原料合金鑄片を、粉碎、成形、焼結、時効処理して得た希土類焼結磁石が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の希土類焼結磁石は、希土類金属元素—ボロン—鉄を含む特定組成と、R-rich 相及び 2-14-1 系主相からなるデンドライトを含む合金組織とを有し、特に、R-rich 相の平均間隔と前記合金組織における平均結晶粒径とが特定範囲に制御された合金鑄片を用いて製造したものであるので、残留磁化及び保磁力等の磁石特性を向上させることができる。また、本発明の希土類焼結磁石用原料合金鑄片は、上記特徴を有するので、優れた磁石特性を有する焼結磁石の原料として有用である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明の希土類焼結磁石用原料合金鑄片は、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる R と、ボロンと、鉄を含む残部 M とを特定割合とした組成を有する。

前記 R は特に限定されないが、例えば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、イットリウム、ガドリウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム又はこれらの 2 種以上の混合物等が好ましく挙げられる。

特に、R として、ガドリウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウ

ム及びイッテルビウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の重希土類元素を含むことが好ましい。これらの重希土類元素は、磁石特性のうち主に保磁力を向上させることができる。中でもテルビウムはもっとも大きな効果を示す。しかし、テルビウムは高価であるため、コストと効果を考慮するとディスプレイウムを単体、またはガドリウム、テルビウム、ホルミウム等と共に用いることが好ましい。

#### 【0009】

Rの含有割合は、27.0～33.0質量%である。Rが27.0質量%未満では、焼結体の緻密化に必要な液相量が不足して焼結体密度が低下し、磁気特性が低下する。一方、33.0質量%を超えると、焼結体内部のR-rich相の割合が高くなり、耐食性が低下する。また、必然的に2-14-1系主相の体積割合が少なくなるため、残留磁束密度が低下する。

本発明の合金鑄片を単一合金法に用いる場合のRの含有割合は、29.0～33.0質量%が好ましく、2合金法の2-14-1系主相用合金として本発明の合金鑄片を用いる場合のRの含有割合は、27.0～29.0質量%が好ましい。

Rとして前記重希土類元素を用いる場合の含有割合は、通常0.2～15質量%、好ましくは1～15質量%、更に好ましくは3～15質量%である。重希土類元素の含有割合が15質量%を超えると高価になり、0.2質量%未満ではその効果が小さくなる。

#### 【0010】

前記ボロンの含有割合は、0.94～1.30質量%である。ボロンが0.94質量%未満では、2-14-1系主相の割合が減少し、残留磁束密度が低下し、1.30質量%を超えると、B-rich相の割合が増加し、磁気特性及び耐食性が共に低下する。

#### 【0011】

前記残部Mは、鉄を含む。残部M中の鉄の含有割合は、通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上である。残部Mは、必要に応じて、鉄以外の遷移金属、珪素及び炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいても良く、また、酸素、窒素等の工業生産上における不可避不純分を含んでいても良い。

前記鉄以外の遷移金属は特に限定されないが、例えば、コバルト、アルミニウム、クロム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、マグネシウム、銅、錫、タングステン、ニオブ及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。

#### 【0012】

本発明の希土類焼結磁石用原料合金鑄片は、R-rich相及び2-14-1系主相からなるデンドライトを含む合金組織を有する。

後述する実施例3及び比較例1において得られた希土類焼結磁石用原料合金鑄片の組織を光学顕微鏡により観察した合金組織写真の写しをそれぞれ図1及び図3に、偏光顕微鏡により観察した合金組織写真の写しをそれぞれ図2及び図4に示す。図1及び図3においてR-rich相は、線状もしくは島状に黒く見える部分である。また、図1及び図3で白く見える部分が2-14-1系主相からなるデンドライトである。このようにR-rich相は、2-14-1系主相からなるデンドライトを取り込むように存在する。図2及び図4において結晶粒は、同じ色調で見える部分である。近接するデンドライトの結晶方位がほぼ同一に揃っている場合、その部分が上述の結晶粒として観察される。各図中のスケールの最少目盛は共に10  $\mu\text{m}$ である。

R-rich相の平均間隔 $r$ は1～10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは3～6  $\mu\text{m}$ である。このようにR-rich相の平均間隔を小さくすると、例えば、焼結磁石製造時に合金鑄片を平均粒子径3～7  $\mu\text{m}$ 程度に微粉碎した際、単一の粉末粒子内にR-rich相を含有する粉末粒子の割合を高くすることができる。このような粉末粒子を用いて焼結磁石を製造すると、焼結時にR-rich相が均一に分散して液相となり、2-14-1系主相からなる粒子間に効果的に広がり、得られる焼結磁石の密度が上がり、残留磁束密度が向上する。また、2-14-1系主相からなる粒子表面がR-rich相により被覆されることにより、粒子界面をクリーニングする効果、及び粒子同士の接触が分断される為、焼結時の異常粒成長が抑制される効果により、保磁力が向

上する。R-rich相の平均間隔が $10\mu\text{m}$ より大きくなると、例えば、合金鋳片を平均粒子径 $3\sim 7\mu\text{m}$ 程度に微粉碎した際、単一の粉末粒子内にR-rich相を含有する粉末粒子の割合が低くなる。このような粉末粒子を用いて焼結磁石を製造すると、焼結時にR-rich相が偏析して液相となり、2-14-1系主相からなる粒子間に十分に広がらず、密度が上がりにくい。結果、残留磁束密度が低くなる。また密度を上げる為、高温又は長時間の焼結を行うと、2-14-1系主相からなる粒子が異常に粒成長し、保磁力が十分に得られない。またR-rich相の平均間隔が $1\mu\text{m}$ より小さくなると、微粉碎時、著しく微粉化する部分が生じ、酸化されやすく、残留磁束密度が低下する。

#### 【0013】

前記R-rich相の平均間隔 $r$ は、次の方法により求めることができる。

まず、希土類焼結磁石用原料合金鋳片の厚さ方向の断面組織写真を光学顕微鏡により撮影する。上述の通りR-rich相は2-14-1系主相からなるデンドライトを囲むように存在している。R-rich相は、通常は線状に存在するが、 casting過程の熱履歴等によっては島状に存在する場合もある。合金鋳片の厚さ方向の断面中央位置で断面の幅方向に $400\mu\text{m}$ に相当する線分を引き、その線分を横切るR-rich相の点数を数え、断面の幅方向に引いた線分の長さ( $400\mu\text{m}$ )をR-rich相の点数で割る。20個以上の合金鋳片について同様にして値を求め、それらの平均値をR-rich相の平均間隔とした。R-rich相が島状に存在しても、それらが明らかに線をなすように連続して存在する場合は、それらの島状のR-rich相をつなぎ、線状のR-rich相と同様に考える。

#### 【0014】

本発明の合金鋳片は、焼結磁石とする際に、通常、 $3\sim 7\mu\text{m}$ 程度の粒子径に微粉碎されて用いられるが、微粉碎した粉末粒子は、単一の粉末粒子内に異なる結晶方位を有する結晶粒の存在が少ないほうが、得られる焼結磁石の配向性が高くなり、残留磁束密度が大きくなる。異なる結晶方位を有する結晶粒が存在する粉末粒子の割合を低くするには、合金鋳片中における結晶粒界の存在割合を低くする必要がある。

従って、前記合金組織における結晶粒は、大きい方が好ましく、通常、該結晶粒の平均結晶粒径は $50\mu\text{m}$ 以上、特に $70\mu\text{m}$ 以上、更には $90\mu\text{m}$ 以上が好ましい。該平均結晶粒径が $300\mu\text{m}$ 以上では、平均間隔 $r$ の条件が充足できなくなる可能性があり、また、粉碎性に問題を生じる粗大な $\alpha\text{-Fe}$ が発生する場合がある。

従って、本発明の合金鋳片においては、前記合金組織における平均結晶粒径が、前記R-rich相の平均間隔 $r$ との関係において、 $(6r+2.74x-65)\mu\text{m}$ より大きく、且つ $40\mu\text{m}$ 以上であることが必要である。該平均結晶粒径及び前記R-rich相の平均間隔 $r$ の両者を制御することにより、焼結性、保磁力を損なうことなく、配向性を極限まで高めた焼結磁石を得ることができ、該平均結晶粒径が $(6r+2.74x-65)\mu\text{m}$ 以下、あるいは $40\mu\text{m}$ 未満の場合には、上記所望の効果が得られない。

#### 【0015】

前記合金組織における平均結晶粒径は、次の方法で求めたものである。

希土類焼結磁石用原料合金鋳片の厚さ方向(冷却面に垂直な方向)の断面組織を偏光顕微鏡により撮影する。得られた写真より合金鋳片の厚さ方向の断面中央位置で断面の幅方向に $1000\mu\text{m}$ に相当する線分を引き、その線分を横切る粒界の点数を数え、断面の幅方向に引いた線分の長さ( $1000\mu\text{m}$ )を粒界の点数で割るという方法で、10個以上の合金鋳片について同様にして値を求め、それらの平均値を平均結晶粒径とした。

#### 【0016】

本発明の希土類焼結磁石用原料合金鋳片において、前記2-14-1系主相の体積率は、通常85%以上、特に90%以上が好ましい。該2-14-1系主相の体積率が85%未満では、R-rich相の体積割合が多くなり残留磁化が低下するので好ましくない。

2-14-1系主相の体積率は、合金鋳片の厚さ方向の断面組織におけるEPMACのCompo像を画像解析することにより求められる面積率とした。

#### 【0017】

本発明の希土類焼結磁石用原料合金鋳片は、 $\alpha\text{-Fe}$ 相を含有しない方が好ましいが、



粉碎性に大きな悪影響を及ぼさない範囲で含有していてもよい。通常は、 $\alpha$ -Fe相は合金鑄片の冷却速度の遅い位置に現れる。例えば、単ロールを用いたストリップキャストリング法で合金鑄片を製造する場合、 $\alpha$ -Fe相はフリー面(ロール冷却面でない面)に現れる。 $\alpha$ -Fe相を含有する場合は、 $3\mu\text{m}$ 以下の粒径で析出することが好ましく、体積率で5%未満であることが好ましい。

#### 【0018】

本発明の希土類焼結磁石用原料合金鑄片は、微細な等軸結晶粒、即ち、チル晶を含有しない方が好ましいが、磁気特性に大きな影響を及ぼさない範囲で含有していてもよい。チル晶は、合金鑄片の冷却速度の速い位置に現れる。例えば、単ロールを用いたストリップキャストリング法で合金鑄片を製造する場合、チル晶はロール冷却面に現れる。チル晶を含有する場合は、体積率で5%未満であることが好ましい。

#### 【0019】

本発明の希土類焼結磁石用原料合金鑄片の厚さは、通常 $0.1\sim 0.6\text{mm}$ 、特に $0.2\sim 0.5\text{mm}$ が好ましい。 $0.1\sim 0.6\text{mm}$ の範囲外では、本発明の合金鑄片を製造することが困難であるので好ましくない。

#### 【0020】

本発明の希土類焼結磁石用原料合金鑄片を製造するには、例えば、本発明の希土類焼結磁石用原料合金鑄片の前記組成範囲に調整したR、ボロン及び残部Mからなる合金溶湯を、タンディッシュを介するストリップキャストリング法により冷却ロール上で冷却凝固させる方法において、合金溶湯の凝固核発生数と冷却速度とを制御して行う方法等により得ることができる。

前記合金溶湯は、例えば、原料を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、高周波溶融法により溶融する方法等により行うことができる。前記冷却ロールとしては、単ロール、双ロール等が用いられる。

前記冷却速度の制御は、溶湯の温度、供給量、ロールの熱伝導度、抜熱能力、周速度等を制御する公知の方法に準じて行われる。

合金溶湯をロールに供給してロールから合金鑄片が剥離するまでの冷却速度は、通常 $300\sim 1\times 10^5\text{℃/秒}$ 、好ましくは $400\sim 1000\text{℃/秒}$ に制御して行うことができる。冷却速度が $1\times 10^5\text{℃/秒}$ より大きくなるとR-rich相の平均間隔が $1\mu\text{m}$ より小さくなり、チル晶が多く析出するので好ましくない。また、冷却速度が $300\text{℃/秒}$ より小さくなるとR-rich相の平均間隔が $10\mu\text{m}$ より大きくなり、 $\alpha$ -Fe相が多く析出し、場合によっては粗大な $\alpha$ -Fe相が析出するので好ましくない。

#### 【0021】

前記凝固核発生数の制御は、例えば、通常のストリップキャストリング法における溶湯からの凝固核が発生する要因をなるべく排除し、凝固核発生数がより減少する条件を設定して行うことができる。具体的には、タンディッシュの配置、形状、材質、ロールの材質、表面性状、表面形状、合金溶湯の温度、注湯方法、合金溶解時に発生する希土類酸化物の除去等を制御することにより適宜実施することができる。

タンディッシュの配置は、溶湯が単ロールとタンディッシュとの間に十分なプールを形成するように回転軸より上方、単ロールの頂上部より下方の高さで、かつ回転方向に対して回転軸より後方の位置とすることが好ましい。このようにしてプールを形成すると、凝固核発生数が安定する。また、タンディッシュはノズル形式でなく、溶湯の上部が開放された形式が好ましい。溶湯の流速を制御又は整流等のために堰を配置することができるが必要以上に配置すると凝固核発生数を増やしてしまう場合がある。

#### 【0022】

タンディッシュとしては、特開平9-155513号公報に開示されるタンディッシュ等を用いることができる。また、タンディッシュ上での凝固核発生数を低減する為、タンディッシュは外部からヒーターで予熱するか、もしくはタンディッシュ内にヒーターを内蔵して予熱しておくことが好ましい。タンディッシュは $500\text{℃}$ 以上に予熱しておくことが好ましい。

タンディッシュの材質は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、イットリア、ムライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、硼化チタン、サイアロン、チタン酸アルミニウム等のセラミックス、その他黒鉛等を含有する耐火物が好ましく使用される。また、タングステン、レニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化ハフニウム、炭化タングステン等の耐熱性の高い被覆を形成することも好ましく行われる。

#### 【0023】

ロールの材質は、従来よりストリップキャスティング法に用いられてきた純銅又は銅合金より、熱伝導率の低いものが好ましく使用される。例えば、鉄、アルミ、チタン、ニッケル、マグネシウム等の純金属又はそれらを含有する合金である。また、銅合金等の表面に熱伝導率の低い材質からなる被覆層、例えば前述の金属又は合金からなる層やタンディッシュの材質、被覆として例示した金属、酸化物、窒化物、炭化物等のセラミックス層を形成することもできる。これらの被覆層の形成は、めっき、溶射等の手段で行われる。これらの被覆層を点状又は線状等に形成することにより、被覆層又は被覆されないロール面を核発生の起点とすることができる。従来のように単に銅合金等を用いると溶湯とロール表面との接触面で大量の凝固核発生を起こし、結果として平均結晶粒径を  $(6r + 2.74x - 65)\mu\text{m}$  より大きく、且つ  $40\mu\text{m}$  以上にすることが困難となる。

また、ロール表面の粗さは、算術平均粗さ(Ra)で  $3\mu\text{m}$  未満が好ましく、さらに好ましくは  $2\mu\text{m}$  未満とする。該算術平均粗さ(Ra)は、株式会社ミットヨ社製のSURFTEST S V-400を用い、1測定区間8mm、計3区間測定できる。

このようにすると凝固核発生の起点となる凸部が少ない為、核発生数を少なくすることができる。

この方法とは逆に表面に略一定間隔に凝固核発生の起点となる凸部を形成しても良い。

凸部は、例えば、旋盤等の機械加工や、レーザーを用いるディンプル加工によりロール表面に形成することができる。このようにすると、凹部は雰囲気ガスを貯留し、凸部を起点として凝固核を発生させ、凝固核発生数は一定で、略等間隔に発生させることができる。また、ロール内部の水冷構造を工夫することにより、ロール表面に冷点を分布させ、凝固核発生の起点とすることもできる。

#### 【0024】

合金溶湯の温度は、融点より  $20^\circ\text{C}$  以上、特に  $100^\circ\text{C}$  以上高くすることで合金溶湯中の凝固核発生数を少なくすることができる。

合金溶湯の注湯法は、該溶湯がなるべく脈動しないように一定速度で、一定量を注湯できる方法が好ましい。例えば、特開平9-212243号公報に開示される注湯装置を用いることが好ましい。

合金溶解時に発生する希土類酸化物の除去を行うことも凝固核発生数の制御に有効である。希土類金属は反応性が高いため、原料中に含有される酸素、又は雰囲気中の酸素と反応し、酸化物を生成する。生成した希土類の酸化物は凝固核発生の起点となる。具体的には、溶解炉中で合金が完全に溶解した状態で、しばらく静置して希土類の酸化物をスラグとして浮上させた後、除去する方法が好ましい。

#### 【0025】

従来、ストリップキャスティング法において合金鑄片を製造するにあたり、溶湯の凝固核発生及び冷却速度の双方を制御することは知られていない。例えば、後述する比較例にも示されるとおり、凝固核発生を積極的に制御しない場合には、R-rich相の平均間隔  $r$  を小さくすることができても、合金組織における平均結晶粒径を  $(6r + 2.74x - 65)\mu\text{m}$  より大きく、且つ  $40\mu\text{m}$  以上にすることはできなかった。一方、従来から知られたモールド法により合金鑄片を製造すると、前記平均結晶粒径を  $150 \sim 200\mu\text{m}$  程度に成長させることができるが、その際のR-rich相の平均間隔  $r$  は  $20\mu\text{m}$  程度になり、 $1 \sim 10\mu\text{m}$  にすることはできていない。しかも、モールド法の場合は、粗大な  $\alpha$ -Feの発生が避けられないという別の問題もある。

#### 【0026】

本発明の合金鑄片を製造するに際しては、前記ロール冷却工程後、室温まで冷却する間

に、加熱又は一定温度に保持して行う熱処理を行ってもよい。しかし、前記熱処理が高温すぎたり、長時間になるとR-rich相の平均間隔 $r$ が大きくなりすぎたり、R-rich相が偏析することがあり、磁気特性の低下を招くことがある。また、熱処理は、合金鋳片が一旦室温付近に冷却された後、加熱することにより行うこともできる。

#### 【0027】

本発明の希土類焼結磁石は、上述の本発明の希土類焼結磁石用原料合金鋳片を、粉碎、成形、焼結、時効処理することにより得ることができる。これらは公知の方法に準じて行なうことができる。

前記粉碎は、例えば、合金鋳片を水素吸蔵放出により粗粉碎した後、ジェットミル等で平均粒度 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ まで微粉碎する方法等により行うことができる。2合金法で行う場合は、粉碎前に、主相合金である本発明の希土類磁石用原料合金鋳片と粒界相合金を混合しておくことが好ましい。粒界相合金は、ストリップキャスティング法、モールド法等公知の方法で得られたものが使用できる。

前記成形は、例えば、前記粉碎粒子に、必要に応じてステアリン酸塩等のバインダーを加え、磁場中でプレス成形する方法等により行うことができる。

前記焼結は、例えば、前記成形体を真空又は不活性ガス雰囲気下、 $900 \sim 1150^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 5$ 時間加熱する方法等により行うことができる。

前記時効処理は、例えば、真空又は不活性雰囲気下、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 5$ 時間加熱する方法等により行うことができる。

#### 【実施例】

##### 【0028】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

##### 実施例1

合金組成が、ネオジム31.5質量%、ボロン1.04質量%、及び残部鉄になるように、ネオジムメタル、フェロボロン及び鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中、アルミナるつぽを使用して高周波溶解炉で溶解した。合金が完全に溶解した状態で、しばらく静置することによりネオジムの酸化物をスラグとして浮上させた後、スラグを除去した。

次いで、得られた温度 $1500^\circ\text{C}$ の合金溶湯をストリップキャスティング法により単ロールに供給し、表1に示す周速で冷却して厚さ $0.2 \text{ mm}$ の合金鋳片を作製した。この際、アルミナを主成分とした耐火物セラミックス製のタンディッシュを用いた。該タンディッシュは、予め $550^\circ\text{C}$ に予熱し、適度な溶湯のプールを形成できるように配置した。一方、鉄製のロールは、 $R_a$ を $1 \mu\text{m}$ に調整したものを使用した。

得られた合金鋳片の平均結晶粒径及びR-rich相の平均間隔 $r$ を計測した。結果を表1に示す。

次に、得られた合金鋳片に水素を吸蔵、放出させて粗粉碎し、その後ジェットミルで微粉碎し、平均粒子径約 $5 \mu\text{m}$ の粉末粒子を得た。この粉末粒子を $15 \text{ kOe}$ の磁場中にて $2.5 \text{ ton/cm}^2$ の圧力で成形した。得られた成形体を真空中 $1050^\circ\text{C}$ で2時間焼結した後、時効処理を $570^\circ\text{C}$ で1時間行なった。得られた焼結磁石の磁気特性(残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積)を表1に示す。

##### 【0029】

##### 実施例2～3

合金鋳片の厚さを $0.3 \text{ mm}$ 、 $0.4 \text{ mm}$ とするように行なった以外は実施例1と同様にして合金鋳片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表1に示す。また、実施例3で得られた合金鋳片の厚さ方向の断面を光学顕微鏡及び偏光顕微鏡により観察した合金組織写真の写しをそれぞれ図1及び図2に示す。

##### 【0030】

##### 比較例1及び2

合金を溶解した後、静置、スラグの除去及びタンディッシュの予熱を行わず、 $R_a$ が $7 \mu\text{m}$ の銅製のロールを使用し、合金鋳片の厚さを $0.2 \text{ mm}$ 、 $0.7 \text{ mm}$ とするように行

った以外は実施例 1 と同様にして合金鋳片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表 1 に示す。また、得られた合金鋳片の厚さ方向の断面を光学顕微鏡及び偏光顕微鏡により観察した合金組織写真の写しをそれぞれ図 3 及び図 4 に示す。

### 【0031】

#### 比較例 3

実施例 1 で調製した合金溶湯を、ブックモールドに注湯し、10mm厚の板状インゴットを調製した。得られた合金の組織観察を行ったところ、鋳型接触面より粗大な $\alpha$ -Feの析出が見られた。 $\alpha$ -Feは磁気特性に劣悪な影響を及ぼすと考えられるので、この合金を使用した磁石の作製は行わなかった。得られた合金の平均結晶粒径、R-rich相の平均間隔 $r$ を実施例 1 と同様測定した。結果を表 1 に示す。

### 【0032】

【表 1】

	周速 (m/s)	平均結晶 粒径( $\mu\text{m}$ )	平均間隔 $r$ ( $\mu\text{m}$ )	厚さ (mm)	残留磁束 密度(kG)	保持力 (kOe)	最大エネルギー積 BHmax(MGOe)
実施例 1	1.0	55	4.2	0.2	13.0	8.8	40.5
実施例 2	0.5	72	4.9	0.3	13.2	8.6	42.4
実施例 3	0.3	91	5.8	0.4	13.5	8.3	44.3
比較例 1	1.0	29	3.6	0.2	12.6	8.9	36.5
比較例 2	0.3	38	6.7	0.7	12.9	8.1	39.1
比較例 3	—	197	32	10	—	—	—

### 【図面の簡単な説明】

### 【0033】

【図 1】 実施例 3 で得られた希土類焼結磁石用原料合金鋳片の組織を光学顕微鏡により撮影した合金組織写真の写しである。

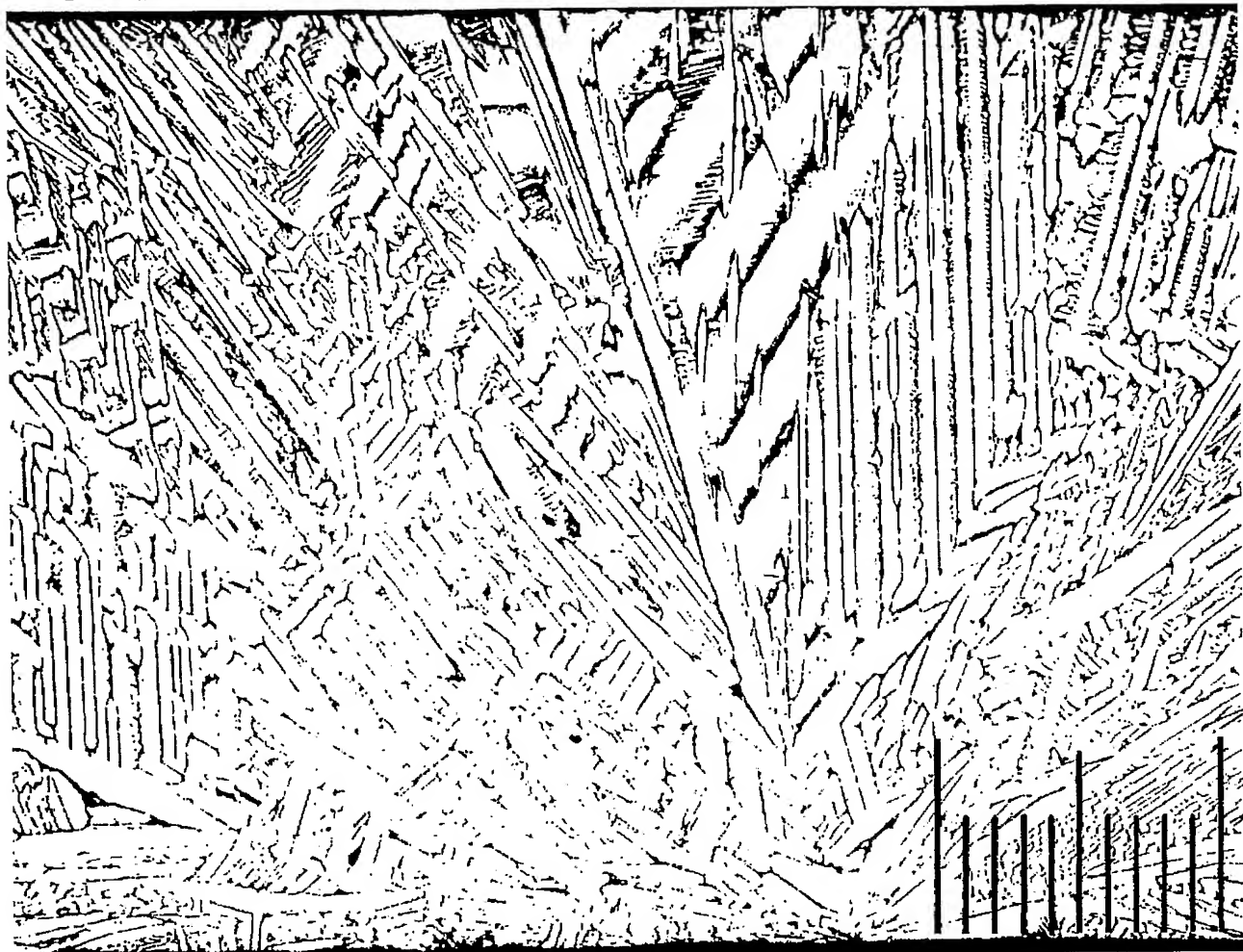
【図 2】 実施例 3 で得られた希土類焼結磁石用原料合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により撮影した合金組織写真の写しである。

【図 3】 比較例 3 で得られた希土類焼結磁石用原料合金鋳片の組織を光学顕微鏡により撮影した合金組織写真の写しである。

【図 4】 比較例 3 で得られた希土類焼結磁石用原料合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により撮影した合金組織写真の写しである。

【書類名】 図面

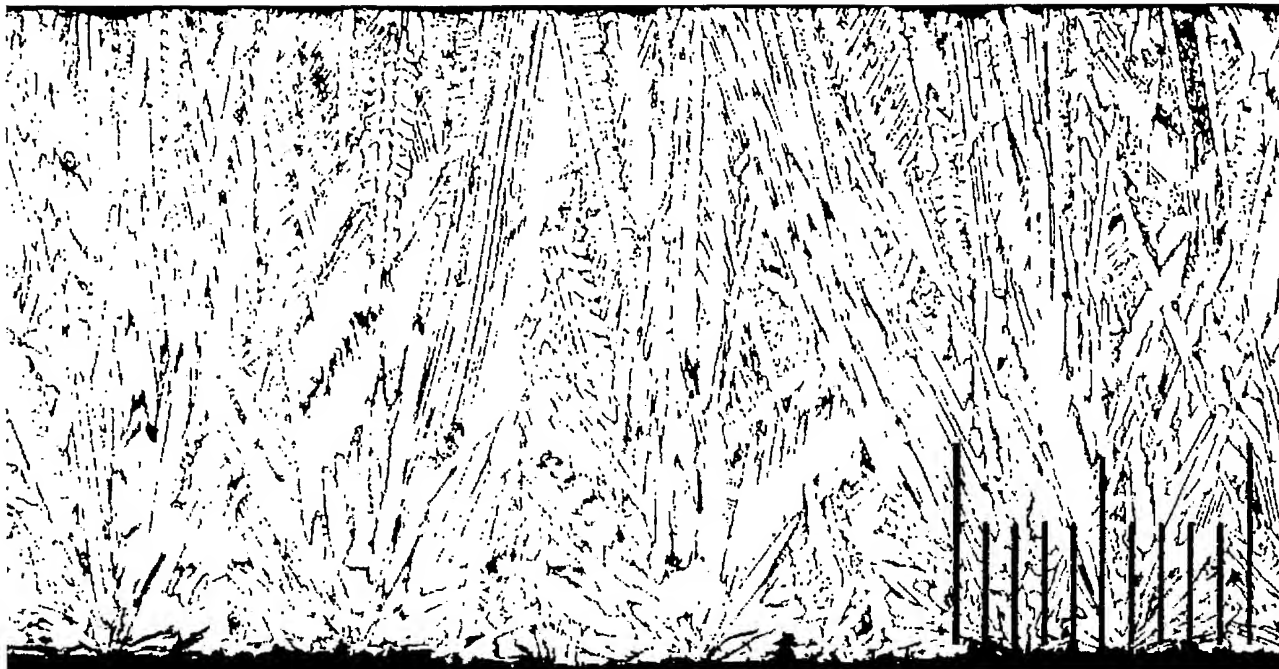
【図1】



【図2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気特性に優れた  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石、及びその原料に適した  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類焼結磁石用原料合金鑄片を提供すること。

【解決手段】 本発明の合金鑄片は、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる  $R$  27.0～33.0 質量%、ボロン 0.94～1.30 質量%、及び鉄を含む残部  $M$  からなる組成と、 $R$ -rich 相及び  $R_2Fe_{14}B$  系主相からなるデンドライトを含む組織とを有し、該  $R$ -rich 相の平均間隔  $r$  が  $1 \sim 10 \mu m$ 、前記合金組織における平均結晶粒径が  $(6r + 2.74x - 65) \mu m$  より大きく ( $r$  は  $R$ -rich 相の平均間隔、 $x$  は前記  $R$  の質量%を示す)、 $40 \mu m$  以上であることを特徴とする。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 1 0 3 2 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 6 6 6 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 4 月 2 5 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 丁目 1 4 番 3 4 号

氏 名

株式会社三徳